

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-287742

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月18日

B 32 B 27/40
C 08 J 5/126762-4F
8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 易接着性フィルム及びその製造方法

⑯ 特 願 昭60-129921

⑰ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑱ 発 明 者 三 浦 定 美 相模原市小山3丁目37番地19号 帝人株式会社プラスチック研究所内
⑱ 発 明 者 高 橋 輝 夫 相模原市小山3丁目37番地19号 帝人株式会社プラスチック研究所内
⑱ 発 明 者 吉 川 啓 文 相模原市小山3丁目37番地19号 帝人株式会社プラスチック研究所内
⑱ 発 明 者 金 井 玉 樹 相模原市小山3丁目37番地19号 帝人株式会社プラスチック研究所内
⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地
⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

易接着性フィルム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 高分子フィルムの少くとも片面に平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ の熱可塑性ポリウレタン被膜を設けてなる易接着性フィルム。
2. 結晶配向が完了する前の高分子フィルムの少くとも片面に平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ の熱可塑性ポリウレタンの水性液を塗布し、次いで乾燥、延伸さらに熱処理を施して配向結晶化を完了させることを特徴とする易接着性フィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は易接着性フィルム及びその製造方法に関し、更に詳しくは特定のポリウレタンの薄層がプライマーコートされていて次に塗布される被膜層を広範囲に受容し、基材の高

分子フィルム層とプライマー層の密着はもとより、上塗り物質の被膜層との間においても広い範囲にわたってすぐれた密着性を奏し、同時に該物質塗設時にすぐれた耐溶剤性を奏する易接着性フィルム及びその製造方法に関する。

<従来技術>

高分子フィルムの中でもポリエステルフィルムは工業的に広く使用されている強靱なフィルムである。このポリエステルフィルムは、通常芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とから合成されるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート、それらの共重合体、またはこれら重合体と小割合の他樹脂とのブレンド体を溶融押出し、製膜することで得られ、特に二軸延伸したポリエステルフィルムは耐熱性、ガス遮断性、電気的特性および耐薬品性が優れている。もつともその表面は、高度に結晶配向されているので、表面の美観性が

高く、塗料、接着剤およびインキの受容性に乏しい。

したがって、ポリエステルフィルム等の表面に合成樹脂層を設ける場合、両者の接着を強固にする必要がある。

この接着性を向上する方法として種々の方法が知られているが、その一つとして予め基材上にプライマー層（下塗り層）を設け、基材とは異質の表面層を薄く形成せしめたあと所望する合成樹脂層を被覆する方法がある。下塗り層形成に際しては、乾板製膜工程とは別のプロセスにおいて塗布処理が行われるので、処理工程中でゴミ、埃塵物などの塵埃を巻きこむ危険がある。この理由からフィルムの高密度加工商品、例えばオーディオ用磁気テープ、ビデオ用磁気テープ、フロッピーディスク、コンピューター用磁気テープ、X線写真フィルム、印刷用写真フィルム、シアゾマイクロフィルムなどの精密微妙な品質を維持しなければならない用途においては、易接

なり、これに伴って磁気記録層（磁性層）の薄層化が進められているが、この薄層化によって新たな問題例えば磁性層にスジが生じる等が生じている。この主たる要因はプライマー層の耐溶剤性が十分でないことにあると考えられる。

本発明者は、耐溶剤性を有しかつ易接着性界面形成に寄与効果の大きい方法についてあらゆる角度から鋭意検討した結果、この発明に到達したものである。

<発明の目的>

本発明の目的は、高分子フィルムに塗布される種々の被覆物、例えばセーフアンインキ、磁気塗料、ゼラチン組成物、オフセットインキ、電子写真トナー、ケミカルマツト塗料、シアゾ塗料、ヒートシール性付与組成物、無機質被膜形成性物質等に対し優れた密着性を有し、同時に優れた耐溶剤性を有する特定のプライマー層を塗設してなる被覆フィルムを提供することにある。更に、本発明の目的は、

層性の界面がうまく形成されたとしてもベースフィルムとしての腐蝕による表面欠陥があるとこれら用途には供し得ない。特に、ベースフィルムを所望する加工品に仕上げるに際し、その中間で一度加工性に富む表面に実装すべく、プライマーコート処理の工程を設けることは、合理性を欠き、経済的あるいは工業技術上も有利とは言えない。

そこで、下引（下塗り）を施すプロセスを強力腐蝕の生じにくい雰囲気すなわちフィルム製膜の一連の流れの中で実施遂行する場合には、工程の簡略化と同時に前述高成化フィルム加工商品の用途にも充分対応が可能となる。すなわち、インラインのプロセスで下引処理することが望まれる。そこで、この下引処理が検討され、種々の方法が提案されている。その一つにポリウレタンの水性液を塗布する方法がある。

ところで、磁気記録の分野においては、近年高密度化、長時間記録化等のニーズが強く

上記プライマー層の塗設をフィルム製造工程中で実施して被覆フィルムを製造する方法を提供することにある。

<発明の構成・効果>

本発明の目的は、本発明によれば、主たる特徴

(1) 高分子フィルムの少くとも片面に平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ の熱可塑性ポリウレタン被膜を設けてなる易接着性フィルム、並びに

(2) 結晶配向が完了する前の高分子フィルムの少くとも片面に、平均分子量 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ の熱可塑性ポリウレタンの水性液を塗布し、次いで乾燥、延伸さらに熱処理を施して配向結晶化を完了させることを特徴とする易接着性フィルムの製造方法

によつて達成される。

本発明において高分子フィルムとは、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリウレタン、

ビニル系共重合体、線縮重合高分子、ポリ塩化ビニル等の高分子からなるフィルムであるが、特にポリエステルが好ましい。

ポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルであつて、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等のホモポリマー、これらの共重合体またはこれらと小割合の他樹脂とのブレンド物などを含むものである。これらのうちポリエチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが特に好ましい。

また、結晶配向完了後のフィルムとは、ポリマーを熱溶解して、そのまま押出し製膜し

は、例えば末端にヒドロキシ基2個を有する公知のポリエステル、ポリエーテル(外にエチレンオキシドのホモポリマー)、ポリチオエーテル、ポリラクトン、ポリアセタールおよびポリエステルアミドなどを挙げることが出来る。多官能性化合物の分子量が小さすぎると、プライマー被覆層の強度および耐摩耗性が低下するので、分子量は400以上であることが好ましい。

ポリイソシアナートとしては、1,4-ブタンジイソシアナート、1,6-ヘキサンジイソシアナート、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、4,4'-ジイソシアナート-ジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナート-ジシクロヘキシルメタン、2,4-および2,6-トルイレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナートならびにその工業用異性体混合物をその対象として例示出来る。

た未延伸状態(押出方向に僅かに配向している場合もある)の高分子膜であるか、さらにこれをタテ方向またはヨコ方向の何れか一方方向に延伸を施した状態のフィルム(膜)を指称する。

更に、本発明におけるポリウレタンは平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 10^6$ の熱可塑性ポリウレタンであり、この水性液は該熱可塑性ポリウレタンの水溶液、水分散液、乳化液等である。ポリウレタンの平均分子量が 5×10^4 より小さいと、耐溶剤性が低く、また 10^6 より大きいと高分子フィルムへの密着性が低くなり、好ましくない。

ポリウレタンの水性液は反応性水素原子含有多官能性化合物、ポリイソシアネート及び必要なら鎖延長剤等からつくられる。ポリウレタンに親水性を付与させるためにカルボン酸塩、スルホン酸塩等の親水基を含む化合物を原料の一部として用いることが好ましい。

反応性水素原子含有多官能性化合物として

親水性を付与する原料としては、ジメチロールプロピオン酸カリウムのようなカルボン酸塩基を有する化合物、 γ -アミノプロピルスルホン酸ナトリウムのようなスルホン酸塩基を有する化合物を例示できる。

更に鎖延長剤としては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン等の低分子量鎖延長剤を挙げることができる。

ポリウレタンの生成反応は-NCO基が存在する過程は溶剤中で行ない、適当な段階で水を加えてから溶媒を留去して水性液とするのが好ましい。カルボン酸塩基を導入したり、スルホン酸塩基を導入したりする反応は水性液中で行いうる。

ポリウレタンの水性液としては乳化液(エマルジョン)、水分散液、懸濁液、水溶液等種々の形が含まれる。ポリウレタンの水性液を高分子フィルムに塗布するにあつては、

水性液にノニオン系またはアニオン系界面活性剤をポリマー重量に対し、好ましくは20部以下加えて最終的にプライマー組成物とするのが好ましい。有効なノニオン系またはアニオン系界面活性剤としては公知のポリオキシエチレンアルキルまたは同フェノールエーテル、同脂肪族エステル、脂肪族、ソルビタンエステル、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホン硫酸塩などを挙げることが出来る。

以上のごとくして得たポリウレタンプライマー組成物をフィルムに塗布するに際し、プライマーの固形分濃度としては普通20wt%以下が適当である。被覆についてはフィルムの表面が塗膜によつて覆われる最低限度の厚みであればよい。過剰に塗布層を厚くする必要は全くない。その際、本発明の目的を消失しないかぎりにおいて帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、有機フィラー、無機フィラー、潤滑剤、ブロッキング防止剤、等の添加剤を

範囲から選ぶことが好ましく、例えば100℃で約5秒間、110℃で約5秒間、90℃で約20秒間を目安に加熱すると良い。フィルムの延伸、熱処理（熱固定）等は従来から良く知られている方法、条件等を用いることができる。

本発明の易接着性フィルムは耐溶剤性にすぐれ、かつセロファンインキ、磁気塗料、ゼラチン組成物、アマネ油系オフセットインキ、電子写真用トナー組成物、ケミカルマツト塗料、シアソ塗料、ヒートシール性付与組成物、無機質被膜形成性物質および金属蒸着物質らに対して極めて広汎な密着付着性能を示す。

<実施例>

以下、実施例をあげて詳しく説明する。なお実施例中の測定項目は次の方法で測定した。

1. 密着性

フィルム（プライマー被覆処理したものはプライマー層）上に下記評価用塗料を下記条件でコーティングし、スコッチテープ

併用することは差し支えない。

また、高分子フィルムの表面に、かかるポリウレタンの水性液を塗布する方法として公知の任意の塗工法が適用できる。例えばロールコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート、エアナイフコート、含浸法およびカーテンコート法などが独立または組み合わせて適用できる。

塗工を施す工程は、ポリマーを溶融押出してキャスティングした直後（未延伸状態のフィルム）、またはタテまたはヨコどちらか一方方向に延伸を行つた直後の基材表面が好ましいが、延伸完了後のフィルムでもよい。浸漬法でつくられるフィルム（ポリアミドイミド等）においては延伸を何ら行わぬものも対象となりうる。塗布後の乾燥は風乾でも加熱乾燥でも良い。もつとも塗布処理を製膜工程で行う場合には加熱乾燥で行い、乾燥は独立して行つても良く、延伸の予熱と兼ねて行つても良い。加熱乾燥温度は50～240℃の

No. 600（3M社製）巾19.4mm、長さ8cmを気泡のはいらないように貼着し、この上をJIS C2701（'75）記載の手動式荷重ロールでならし貼着後部分5cm間を東洋精機社製テンションを使用してヘッド速度300mm/分で、この試料をT字割離し、この際の割離強さを求め、これをテープ巾で除してg/cmとして求める。なおT字割離において被覆体はテープ側を下にして引張りテヤック間は5cmとした。

（評価用塗料の調製及びコーティング）

(1) 塗料用ラッカーシンナーにエトロセルローズRS1/2（イソプロパノール25%含有フレックスダイセル特製）を溶解し、40wt%溶液を調製し、該液を43.8重量部、続いてポリエステル樹脂（デスメフエソ1700 バイエル社製）32.5重量部、二酸化クロム粉末200重量部、分散剤、顔料として大豆油脂肪酸（レシオンP 理研ビタイン特製）、

カチオン系活性剤（カチオンA B 日本油 製）およびスタワレン（鯨肝油）を各々1重量部、0.5重量部および0.8重量部をボールミルに投入する。メチルエチルケトン（MEKと以下略記）/シタロヘキサノン/トルエン=3/4/3（重量比）からなる混合溶媒282重量部をさらに追加混合して、充分微粉化して母液塗料（45wt%）を調製する。この母液50重量部に対し、トリメチロールプロパンとトルイレンジイソシアネートの付加反応物48重量部（コロネートL：日本ポリウレタン工業 調製）と酢酸ブチル6.25重量部を加え、最終的に42.7wt%の評價用塗料を得た。

この塗料は、80℃1分間の乾燥、その後80℃24時間のユージング時の塗布厚みが平均5μになるようにロールコートした。

- (B) ニトロセルズ系樹脂バインダーおよびロジン系樹脂を主バインダーとするセロファ

3. 耐ブロッキング性

2枚のフィルム（5cm×5cm）を塗布面同志貼り合せて、これに6×6cmの厚さ2mmのシリコンラバーを、次いで同寸法厚さ3mmのガラス板を両面からサンドイッチし、これに2kgの荷重をかけ40℃×75%RHの雰囲気中で24hr放置したのち、フィルム面同志を相互に剥離し、全く造作なく剥し得たものを○、どちらかの面に粘着による表面欠陥が全面に生じたものの×、若干生じたものの△で表示する。

4. 耐溶剤性

プライマー被覆処理フィルムの表面にテトラヒドロフランをスポイトで一滴落とし、その上にガーゼをおき、更に1000gの分銅をのせ、ガーゼを1000mm/分の速度で動かす。室温乾燥後、テトラヒドロフランで溶解しないものと溶解したものをそれぞれ400倍の干渉顕微鏡写真に撮り、プライマーの表面変化状況を下記基準で判定す

ン印刷用インキ（CL-3709白）原液1をメチルエチルケトン/トルエン/酢酸エチル=1/1/1の混合溶媒2の割合で希釈し、評價用塗料（セロファインキ）を得た。

このセロファインキは、80℃1.4分間の乾燥で塗布厚みが平均1.2μとなるようにグラビアコートした。

- (B) 写真用ゼラチン10重量部（新田ゼラチン）にサポニン1重量部、蒸留水539重量部を加え、固形分濃度2%の簡易評價用ゼラチン塗料を得た。

このゼラチン塗料は、110℃2分間の乾燥で塗布厚みが平均0.6μとなるようにロールコートした。

2. 表面滑り性

プライマー塗布面と非塗布面について温度20℃、湿度60%RHにおいて静摩擦係数を東洋アスター社製のスリフバリー測定試験機を用いて測定した。

る。

×：プライマーがほとんどなくなつたもの

○：ほとんど変化のないもの

○～△：その中間で表面形態の変化度合いより微小変化したもの

△：変化が中間のもの

×～△：かなり変化したもの

実施例1

アジピン酸、1,6-ヘキサンジオール及びネオペンタグリコールから合成されたポリエステル樹脂、1,6-ヘキサンジイソシアネート並びにジメチロールプロピオン酸ナトリウムから合成された、平均分子量 5.2×10^4 のポリウレタンの水性液（ポリウレタン中のCOO基含有量は2.0wt%）にノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（H.L.B=12.9、固形分14wt%）を加え、最終的に固形分濃度4wt%の水分散塗液を調製した。（塗布液Aとする）

極限粘度（オルソクロロフェノール溶液を用い、25℃で測定）0.62のポリエチレンテレフタレート（結晶融解熱9.8 Cal / g）をエクストルーダーでダイから押出し、これを40℃に冷却したドラム上で静電印加しつつ、厚さ152μの未延伸フィルムを得、続いてこれを93℃に加熱した金属ロール上で長手方向に、3.6倍に延伸し、前記塗布液Aをヤスコート法にて一軸延伸フィルムに塗布した。その時の平均塗布量は76g/m²（固形分換算）であつた。引続き102℃で横方向に3.6倍延伸し、更に220℃で熱処理し、厚さ12.0μの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの密着性、耐溶剤性等を測定し、第1表の結果を得た。

比較例1

実施例1において塗布液Aを塗布しないこと以外は実施例1と同様に行つた。得られたフィルムの密着性等を測定し、第1表の結果を得た。

カリウムから合成された、平均分子量8×10⁴のポリウレタンの水性液（ポリウレタン中のCOO基含有量は2.5wt%）を用いること以外は実施例1と同様に行つた。得られたフィルムの密着性、耐溶剤性等を測定し、その結果を第1表に示した。

実施例4

実施例1において厚さ152μのポリエチレンテレフタレート未延伸フィルムに塗布液Aをヤスコート法で塗布した。この時の平均塗布量は280g/m²（固形分換算）であつた。次いで65℃の温風で予備乾燥し、続いて長手方向に3.6倍に延伸した。引続き100℃で横方向に3.5倍延伸し、更に215℃で熱処理し、厚さ12.3μの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの密着性、耐溶剤性等を測定し、第1表の結果を得た。

実施例2

実施例1においてポリエチレンテレフタレートの代りに極限粘度が0.62のポリエチレンテレフタレート（85wt%）と極限粘度が0.73のポリブチレンテレフタレート（15wt%）の混合物を用いること以外は実施例1と同様に行つた。得られたフィルムの密着性、耐溶剤性等を測定し、第1表の結果を得た。

実施例3

厚み12.3μの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（縦3.5倍、横3.6倍延伸）に実施例1の塗布液Aをヤスコート法にて62g/m²（固形分換算）塗布し、130℃で4分間熱処理した。得られたフィルムの密着性、耐溶剤性等を測定し、第1表の結果を得た。

比較例2

ポリ（エチレンオキッド）、1,6-ヘキサンジイソシアネート及び1,4-ジアミノ安息香酸

第1表

実施例4	19	88	119	0.43	○	○
比較例2	20	70	110	0.47	○	△
比較例1	4	5	9	0.45	○	—
実施例3	20	71	104	0.43	○	○
実施例2	19	86	116	0.42	○	○
実施例1	21	82	120	0.42	○	○
	(I) 密着性	(II) セロファマインA	(III) セラチン	性 質	性 質	性 質
	g/cm	g/cm	g/cm	性 質	性 質	性 質
	密着性	密着性	密着性	性 質	性 質	性 質